

Organosilany a jejich aplikační možnosti

Michal Drobilík

Bakalářská práce
2015

 Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav inženýrství polymerů

akademický rok: 2014/2015

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Michal Drobilík**
Osobní číslo: **T12320**
Studijní program: **B2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Polymerní materiály a technologie**
Forma studia: **prezenční**

Téma práce: **Organosilany a jejich aplikační možnosti**

Zásady pro vypracování:

Bakalářská práce se zabývá popisem organosilanů struktura, syntéza a aplikační možnosti. Součástí je i nástin výhod a nevýhod těchto nanoplňiv. Jedná se o rešeršní práci. U studenta se předpokládá znalost anglického jazyka.

Rozsah bakalářské práce:

Rozsah příloh:

Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná/elektronická**

Seznam odborné literatury:

- Crabtree, Robert H. Mingos, D. Michael P. (2007). **Comprehensive Organometallic Chemistry III.**
- Ebnesajjad, Sina (2011). **Handbook of Adhesives and Surface Preparation - Technology, Applications and Manufacturing**
- **impaktované zdroje z odborných časopisů (Science Direct)**

Vedoucí bakalářské práce: **Ing. Barbora Šafaříková**
Ústav inženýrství polymerů


Datum zadání bakalářské práce: **16. ledna 2015**

Termín odevzdání bakalářské práce: **25. května 2015**

Ve Zlíně dne 2. března 2015


doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
děkan




Ing. Lubomír Beníček, Ph.D.
ředitel ústavu

Příjmení a jméno: MICHAL DROBILÍK.....

Obor: CHTM-IP.....

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

- beru na vědomí, že odevzdáním diplomové/bakalářské práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, bez ohledu na výsledek obhajoby ¹⁾;
- beru na vědomí, že diplomová/bakalářská práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému dostupná k nahlédnutí, že jeden výtisk diplomové/bakalářské práce bude uložen na příslušném ústavu Fakulty technologické UTB ve Zlíně a jeden výtisk bude uložen u vedoucího práce;
- byl/a jsem seznámen/a s tím, že na moji diplomovou/bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, zejm. § 35 odst. 3 ²⁾;
- beru na vědomí, že podle § 60 ³⁾ odst. 1 autorského zákona má UTB ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- beru na vědomí, že podle § 60 ³⁾ odst. 2 a 3 mohu užit své dílo – diplomovou/bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití jen s předchozím písemným souhlasem Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- beru na vědomí, že pokud bylo k vypracování diplomové/bakalářské práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tedy pouze k nekomerčnímu využití), nelze výsledky diplomové/bakalářské práce využít ke komerčním účelům;
- beru na vědomí, že pokud je výstupem diplomové/bakalářské práce jakýkoliv softwarový produkt, považuji se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá. Neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhájení práce.

Ve Zlíně 25.5.2015

Drobilík.....

¹⁾ zákon č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, § 47 Zveřejňování závěrečných prací:

(1) Vysoká škola nevydělečně zveřejňuje disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce, u kterých proběhla obhajoba, včetně posudků oponentů a výsledku obhajoby prostřednictvím databáze kvalifikačních prací, kterou spravuje. Způsob zveřejnění stanoví vnitřní předpis vysoké školy.

(2) Disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce odevzdané uchazečem k obhajobě musí být též nejméně pět pracovních dnů před konáním obhajoby zveřejněny k nahlížení veřejnosti v místě určeném vnitřním předpisem vysoké školy nebo není-li tak určeno, v místě pracoviště vysoké školy, kde se má konat obhajoba práce. Každý si může ze zveřejněné práce požítovat na své náklady výpisy, opisy nebo rozmnoženiny.

(3) Platí, že odevzdáním práce autor souhlasí se zveřejněním své práce podle tohoto zákona, bez ohledu na výsledek obhajoby.

²⁾ zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 35 odst. 3:

(3) Do práva autorského také nezasahuje škola nebo školské či vzdělávací zařízení, užije-li nikoli za účelem přímého nebo nepřímého hospodářského nebo obchodního prospěchu k výuce nebo k vlastní potřebě dílo vytvořené žákem nebo studentem ke splnění školních nebo studijních povinností vyplývajících z jeho právního vztahu ke škole nebo školskému či vzdělávacímu zařízení (školní dílo).

³⁾ zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 60 Školní dílo:

(1) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení mají za obvyklých podmínek právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla (§ 35 odst. 3). Odpírá-li autor takového díla udělit svolení bez vážného důvodu, mohou se tyto osoby domáhat nahrazení chybějícího projevu jeho vůle u soudu. Ustanovení § 35 odst. 3 zůstává nedotčeno.

(2) Není-li sjednáno jinak, může autor školního díla své dílo užít či poskytnout jinému licenci, není-li to v rozporu s oprávněnými zájmy školy nebo školského či vzdělávacího zařízení.

(3) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení jsou oprávněny požadovat, aby jim autor školního díla z výdělku jím dosaženého v souvislosti s užitím díla či poskytnutím licence podle odstavce 2 přiměřeně přispěl na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložily, a to podle okolností až do jejich skutečné výše; přitom se přihlíádne k vyšší výdělku dosaženému školou nebo školským či vzdělávacím zařízením z užití školního díla podle odstavce 1.

ABSTRAKT

Práce se zabývá studiem organosilanů, jejich výrobou, strukturou, vlastnostmi a také využitím v praxi. Použitím organosilanů se dosahuje zlepšení fyzikálních, mechanických a také dynamických vlastností. První zmínka o silanových sloučeninách byla v roce 1940 v souvislosti s rozvojem polyesterových kompozitů vyztužených skelnými vlákny. Organosilany působí v takzvané mezifázové oblasti, což je oblast mezi anorganickou a organickou složkou výsledného produktu. V posledních letech se organosilany používají jako modifikátory plniv například pro plasty nebo jako přísady pro zlepšení adheze nátěrových hmot.

Klíčová slova: organosilany, mezifázová oblast, modifikátory, kompozit

ABSTRACT

The thesis is dealing with the study of organosilanes, their preparation, structure, properties and use in practise. Use of organosilanes achieves improvement of physical, mechanical and dynamic properties. The first mention of a silane coupling agents was in 1940 in connection with the development of polyester composites reinforced with glass fibers. Organosilanes operate in the so-called interfacial area, which is area between the inorganic and organic component of the resulting product. In recent years, organosilanes are using as modifiers for example fillers for plastics or as additives to improve adhesion of paints.

Keywords: organosilanes, interfacial area, modifiers, composite

Rád bych touto cestou poděkoval vedoucí mé bakalářské práce, paní Ing. Barboře Šafaříkové za cenné rady, odborné vedení a vynaložený čas při vzniku této práce. Dále bych chtěl poděkovat za podporu mé rodině a blízkých přátelům po dobu mého studia.

Prohlašuji, že odevzdaná verze bakalářské práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou totožné.

Ve Zlíně 25. 5. 2015

.....

Michal Drobilík

OBSAH

ÚVOD	10
1 HISTORIE ORGANOSILANŮ	11
2 PŘÍPRAVA ORGANOSILANŮ	12
2.1 MONOMER.....	12
2.2 TYPY PŘÍPRAVY ORGANOSILANŮ.....	12
2.2.1 Přímá syntéza	13
2.2.2 Grignardova syntéza.....	14
2.2.3 Hydrosilylace	15
3 CHEMICKÁ STRUKTURA ORGANOSILANŮ	16
3.1 VLASTNOSTI VAZBY C – Si.....	16
3.2 SUBSTITUENTY ORGANOSILANU	16
4 TYPY PŘÍPRAVY ORGANOSILANŮ	17
4.1 NEREAKTIVNÍ ORGANOSILANY	17
4.1.1 Methyltrimethoxysilan	18
4.1.2 Fenyltrimethoxysilan.....	18
4.1.3 n – Propyltrimethoxysilan	19
4.2 AMINOFUNKČNÍ ORGANOSILANY (REAKTIVNÍ ORGANOSILANY).....	19
4.2.1 Aminopropyltriethoxysilan	20
4.2.2 Aminoethylaminopropyltriethoxysilan	20
5 KLÍČOVÉ REAKCE PŘI POUŽITÍ ORGANOSILANŮ	21
5.1 HYDROLÝZA ORGANOSILANU.....	21
5.2 REAKCE ORGANOSILANU S DANÝM MATERIÁLEM	22
5.2.1 Reakce organosilanu s anorganickou složkou.....	22
5.2.2 Reakce organosilanu s organickou složkou	23
6 APLIKAČNÍ MOŽNOSTI ORGANOSILANŮ	24
6.1 ORGANOSILAN JAKO SPOJOVACÍ ČINIDLO	24
6.1.1 Reakce s elastomerem	25
6.1.2 Reakce s reaktoplastem	25
6.1.3 Reakce s termoplastem.....	26
6.2 ORGANOSILAN JAKO ADHEZNÍ ČINIDLO	27
6.3 ORGANOSILAN JAKO NÁHRADA CHROMU	27
6.4 SYSTÉMY NA BÁZI VODY	28
6.5 INTERAKCE SILANU S KŘEMIČITÝM PLNIVEM.....	30
7 AKTUÁLNÍ VÝZKUM A VÝVOJ MOŽNÝCH APLIKACÍ	32
7.1 ZPOMALENÍ HOŘENÍ KOMPOZITU OBSAHUJÍCÍHO POLYHEDRÁLNÍ OLIGOMERNÍ SILOXAN	32
7.2 HYBRIDNÍ NANOKOMPOZITY NA BÁZI POSS S OBSAHEM METAKRYLÁTU JAKO OCHRANNÉ POVLAKY PRO KAMENNÉ PAMÁTKY.....	33
7.3 MORFOLOGIE A KRYSTALIZACE LDPE S PŘÍDAVKEM POSS NANOKOMPOZITU	35
ZÁVĚR	37
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	38

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	40
SEZNAM OBRÁZKŮ	41
SEZNAM TABULEK.....	42

ÚVOD

Organosilany se využívají tam, kde je potřeba navzájem chemicky spojit anorganické materiály (plniva) a organické materiály (plasty).

S neustálou snahou vylepšit adhezi mezi různými materiály se snažili výzkumné týmy najít látku, která by tuto adhezi výrazně vylepšila. Než se naplno rozběhlo použití organosilanů, tak se používaly látky, které obsahovaly různé těžké kovy. Při výzkumu organosilanové technologie se zjistilo, že tato látka má jedinečné schopnosti vytvářet kovalentní vazby mezi anorganickými a organickými látkami. Díky své vysoké stabilitě a pružnosti vzniklé siloxanové vazby mohou být tyto látky použity v širokém spektru využití. [1]

Látka, která obsahuje alespoň jednu dvojnou vazbu uhlík – křemík je známá jako organosilan. Tato vazba je velmi stabilní a také nepolární.

Organosilany se díky svým skvělým vlastnostem využívají například pro zvýšení přilnavosti nátěrových hmot, lepidel, tmelů či barev. Důležitým použitím organosilanů je, že se používají jako plniva pro různé plasty. [1,2]

1 HISTORIE ORGANOSILANŮ

První zmínka o organosilanech byla v roce 1863, kdy Charles Friedel a James Crafts syntetizovaly tetraethylsilan, který byl vyroben zahříváním diethylzinku s chloridem křemíku v uzavřené trubici. Na stejném principu byl také vyroben tetramethylsilan.

Pomocí tetraethylsilanu začal Frederic Stanley Kipping syntézu organických křemičitých sloučenin s hořčíkem na bázi organokovové sloučeniny. Těmto sloučeninám se dnes říká grignardova činidla, která byla objevena v roce 1900 Victorem Grignardem.

První syntetizovaný silikonový polymer vznikl díky Jamesi Franklinu Hydemu, který vytvořil flexibilní a vysokoteplotní pojivo pro skleněná vlákna. Tento polymer našel rychle uplatnění v mnoha oblastech, především v elektronickém průmyslu. [3]

Velmi významným vědcem v této oblasti byl Eugene Geogre Rochow, který v roce 1941 vyvinul syntézu silikonů, která se používá dodnes. [4]



Obrázek 1. Victor Grignard, který se zasloužil o objev grignardových činidel [17]

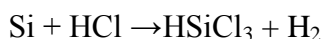
2 PŘÍPRAVA ORGANOSILANŮ

2.1 Monomer

Monomerní sloučeninou pro přípravu organosilanů jsou chemikálie známé jako silany. Chemický vzorek silanu je SiH_4 . Tato sloučenina je velmi podobná metanu, ale atom uhlíku je nahrazen křemíkem. Za normální teploty je silan ve formě plynu a na vzduchu může docházet k samovznícení. [5]

Silany jsou tvořeny skupinami křemíkových atomů vázaných kovalentně na vodíkové atomy. Obecný vzorec silanu je $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$. Vazba Si-Si je slabší než vazba C-C a proto jsou silany méně stabilní než například uhlovodíky.

Silan se vyrábí metalurgicky z čistého křemíku pomocí dvoustupňového procesu. V prvním kroku reaguje křemík ve formě prášku s chlorovodíkem za teploty asi $300\text{ }^\circ\text{C}$ podle rovnice [5]:



V druhém kroku dochází k disproportionaci trichlorsilanu na silan a tetrachlorid křemíku [5]:



2.2 Typy přípravy organosilanů

Organosilany se připravují následujícími třemi různými způsoby [3]:

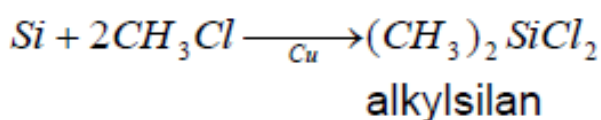
- a) Příprava přímou syntézou kdy jsou křemíky syntetizovány přes methylchlorsilany. Tento postup se nazývá Muller - Rochůw proces. Reakce je prováděna při $250\text{-}300\text{ }^\circ\text{C}$ a tlaku 2-5 barů. Jako katalyzátory jsou použity buďto měď, antimon, cín či hliník, které zvyšují aktivitu dané reakce. Naopak olovo může působit jak inhibitor reakce a proto se nepoužívá jako katalyzátor. [3]

- b) Pomocí takzvané Grignardovy syntézy, kdy dochází ke chloraci křemíku a následné substituci některých atomů chloru organickými skupinami s použitím organokovových činidel, jako jsou organolithné sloučeniny, Grignardova činidla a jiné podobné sloučeniny (např. fenylmagnesiumbromid, benzylmagnesiumchlorid). Transformací křemíku do allylových hydridů v hydroxylových procesech. [3]
- c) Dále můžeme organosilany připravit pomocí takzvané hydrosililace. Při tomto procesu dochází k adici silanů na produkty s dvojnou či trojnou vazbou. Tato metoda je hlavně využívána pro syntézu organofunkčních silikonů pomocí vinyl nebo amino skupin. [3]

2.2.1 Přímá syntéza

Připravená jemně homogenizovaná směs křemíku a mědi je zavedena do reaktoru s fluidním ložem katalyzátoru. V reaktoru je plynný metylchlorid. Reakční složky se oddělí od pevných složek a ochladí za vzniku surové kapalné silanové směsi, která se následně oddělí v destilačních kolonách. Reakce je vysoce exotermní a proto vyžaduje přesné řízení.

křemík + organický halogenid



Obrázek 2. Přímá syntéza [19]

Procentuální výtěžnost přeměny křemíku činí 90 – 98 %, v případě metylchloridu je to 30 – 90 %. Hlavním produktem těchto reakcí je dimethyldichlorsilan. Ostatní produkty přímé syntézy jsou uvedeny v následující tabulce níže.

Tabulka 1. Produkty získané pomocí přímé syntézy [3]

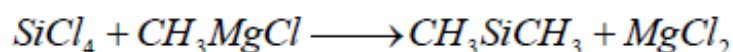
Silan	Výtěžnost [%]	Bod varu [°C]
Methyldichlorsilan	0,5	41
Methyltrichlorsilan	8-18	66
Dimethyldichlorsilan	80-85	70
Trimethylchlorsilan	2-4	57

Selektivita výroby dimethyldichlorsilanu je velmi citlivá na přítomnost i malého množství jiných kovů, a proto, pokud je koncentrace katalyzátoru vyšší než předepsané množství či teplota reakce překročí 300 °C, pak selektivita této reakce klesá. Rozdíl teplot tání methylchlorsilanu a dimethylchlorsilanu se liší pouze o 4 °C a proto se reakce provádí při vysokých teplotách. Proto i při nechtěném vzniku malého množství methylchlorsilanu může dojít k rozvětvení či zgelovatění výsledného produktu. [3]

2.2.2 Grignardova syntéza

Grignardova syntéza se používá pro zavedení organické skupiny na křemík. Používá se hlavně v laboratorním měřítku. Příklad této syntézy je na následujícím obrázku, kdy reakcí tetrachlorsilanu s grignardovým činidlem vzniká alkylsilan a chlorid hořečnatý. [3]

tetrachlorsilan + Grignardovo činidlo

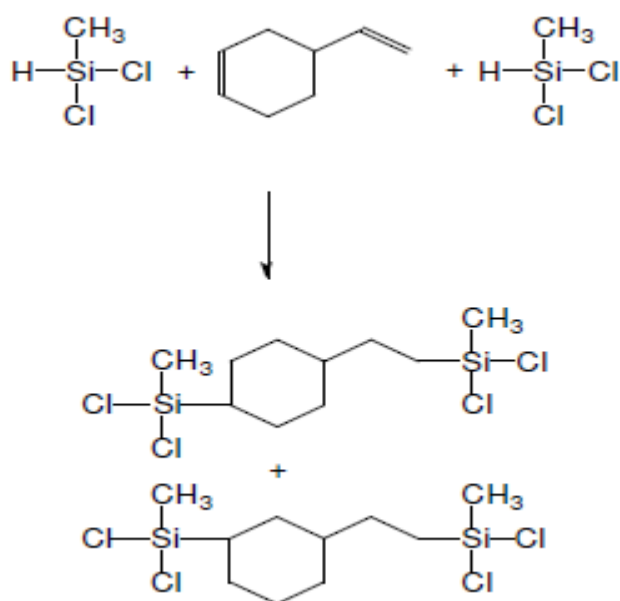


alkylsilan + chlorid hořečnatý

Obrázek 3. Grignardova syntéza [19]

2.2.3 Hydrosilylace

Hydrosilylace jsou reakce, kdy dochází k adici silanů s vodíkem na produkty s dvojnou nebo trojnou vazbou. Při této reakci dochází k zavedení organických skupin do křemíkových sloučenin. Hlavním využitím těchto reakcí je syntéza organofunkčních křemíkových sloučenin, které obsahují boční skupiny, například amino skupinu. Následně dochází k nukleofilní substituci atomů chloru, vodíku či alkoxy skupiny. Tyto reakce vyžadují vysoké teploty.



Obrázek 4. Hydrosilylace 4 – vinyl – 1 – cyklohexanu [3]

Při hydrosilylaci aromatických sloučenin dochází k radikálové polymeraci. Důležité je použití inhibitorů pro zpomalení reakce. Inhibitorem mohou být fenoly či chinony. Při vysokých teplotách jsou tyto látky ale málo účinné, a proto se k nim přidává kyslík. Příkladem těchto reakcí je hydrosilylace 4 – vinyl – 1 – cyklohexenu, kde postup této přípravy je na obrázku výše. [3]

3 CHEMICKÁ STRUKTURA ORGANOSILANŮ

Sloučeniny obsahující křemík ve své struktuře fungují jako adhezní či kondenzační činidla. Tato struktura obsahuje čtyři substituenty připojené k atomu křemíku. Křemík se nachází ve stejné skupině prvků, ale je více elektropozitivní a na rozdíl od uhlíku netvoří stabilní dvojně vazby. Významná vlastnost těchto látek je, že jsou schopny velmi užitečných chemických reakcí a proto mají také různé způsoby využití. [9]

3.1 Vlastnosti vazby C – Si

Široké spektrum využití látek obsahujících vazbu uhlík – křemík, je založeno na stabilitě této vazby. Křemík je výrazně elektropozitivnější než uhlík, což vede k polarizaci vazby uhlík-křemík a k nukleofilnímu ataku dochází na křemíku. Délka vazby C – Si je významně delší než typická vazba C – C. [10]

3.2 Substituenty organosilanu

Molekula organosilanu obsahuje tři důležité složky, které mají významný vliv na chování sloučeniny. Obecný vzorec a popis substituentů je na následujícím obrázku.



X = Organic (e.g., Amino, Vinyl, Alkyl...)

R' = Methyl, Ethyl, Isopropyl...

R = Aryl or Alkyl (CH₂)_n with n = 0, 1 or 3

Obrázek 5. Obecný vzorec molekuly organosilanu [7,8]

- Složka X ve vzorci vyjadřuje hydrolyzovatelnou organickou skupinu, která může být reaktivní, jako jsou skupiny amino, vinyl nebo nereaktivní, což je například skupina alkyl.
- Složka OR' vyjadřuje hydrolyzovatelnou skupinu, jako je alkoxy skupina nebo acetoxy skupina, která je schopná reagovat s hydroxylovými skupinami.
- Složka R vyjadřuje arylový či alkylový řetězec, obvykle propyl. [7,8]

4 TYPY PŘÍPRAVY ORGANOSILANŮ

Organosilany se dělí do různých skupin podle toho, jaké obsahují skupiny ve své struktuře. Tyto sloučeniny obsahují dvě různé reaktivní skupiny na atomu křemíku, tak aby mohly reagovat s různými materiály. Podle typu organické skupiny můžeme organosilany rozdělit na reaktivní a nereaktivní. Organická skupina má poté velký vliv na vlastnosti a také na výsledné aplikace. [7,8]

4.1 Nereaktivní organosilany

Tyto sloučeniny obsahují hydrofobní organickou skupinu navázanou na křemíku a díky tomu budou předávat hydrofobní vlastnosti na anorganický hydrofilní povrch. Organickou skupinou může být aryl či alkyl skupina. Hydrofilním povrchem může být termoplast či termoset.

Druhou skupinou navázanou na atomu křemíku je alkoxy skupina, která následně bude reagovat se substrátem. Takovou skupinou může methoxy, ethoxy či acetoxy skupina. Jako substrát zde můžeme použít různé minerály, kovy či plniva. Typickými organosilany patřícími do této kategorie jsou methyltrimethoxysilan nebo methyltriethoxysilan. [7,8]

Tabulka 2. Příklady nereaktivních organosilanů [11]

Název silanu	Organická skupina	Alkoxy skupina	Strukturní vzorec
methyltrimethoxysilan	Methyl	methoxy	$\begin{array}{c} \text{OCH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{Si} - \text{OCH}_3 \\ \\ \text{OCH}_3 \end{array}$
methyltriethoxysilan	Methyl	Ethoxy	$\begin{array}{c} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{Si} - \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$
n - propyltrimethoxy- silan	Propyl	methoxy	$\begin{array}{c} \text{OCH}_3 \\ \\ \text{n-C}_3\text{H}_7 - \text{Si} - \text{OCH}_3 \\ \\ \text{OCH}_3 \end{array}$

4.1.1 Methyltrimethoxysilan

Tato látka patří do skupiny alkylalkoxysilanů. Vzhledově je to bezbarvá kapalina s teplotou tání 101 °C a molární hmotností 136 g/mol. V přítomnosti vlhkosti hydrolyzuje methyltrimethoxysilan za vzniku reaktivních silanolů a uvolnění metanolu. Vzniklé silanoly pak dále reagují za vzniku produktů oligosiloxanů a následně polysiloxanů. [11]

Tato látka je velmi dobře mísitelná s organickými rozpouštědly, jako jsou třeba alkoholy, uhlovodíky nebo acetony. Díky poměrně velké nerozpustnosti ve vodě reaguje velmi pomalu za vzniku silanolů, proto se pro podporu hydrolyzy přidává katalyzátor, jako je amoniak či organická kyselina.

Důležité využití methyltrimethoxysilanu je při výrobě silikonových pryskyřic či kondenzačních silikonových pryží, ale také jako ochranný povlak povrchu materiálu proti vodě. [11]

4.1.2 Fenytrimethoxysilan

Další z látek patřících do skupiny alkylalkoxysilanů je fenytrimethoxysilan. Vzhledově je to málo viskózní bezbarvá kapalina s teplotou tání 211 °C a molární hmotností 198 g/mol. Tato látka obsahuje tři alkoxykupiny schopné hydrolyzace a také fenylovou skupinu, která vykazuje dobrou tepelnou stabilitu.

Fenytrimethoxysilan se hlavně používá pro úpravu povrchu anorganických plniv. Díky této úpravě jsou potom povrchy více hydrofobní a více disperzní. Nejlépe použitelný je pro polymery vyrobené za zvýšených teplot. Významnou schopností je také snížení viskozity taveniny daného polymeru. [11]

4.1.3 n – Propyltrimethoxysilan

Tato látka je vzhledově bezbarvá kapalina s nízkou viskozitou, teplotou tání 138 °C a molární hmotností 164 g/mol.

Využívá se v sol – gelové produkci a také pro hydrofobní úpravu povrchů anorganických prášků či plniv. Dále se používá jako jeden z komponentů katalyzátoru pro produkci polyolefinů pomocí Ziegler – Natta katalýzy. [11]

4.2 Aminofunkční organosilany (reaktivní organosilany)

Tyto sloučeniny jsou reaktivní na obou koncích řetězce. Jejich obecný vzorec je $H_2N-R-Si-(OR')$. Od ostatních silanů se liší tím, že obsahují aminofunkční skupinu na řetězci, která má vysokou reaktivitu. Díky obsahu elektronů na dusíku, který je centrem aminové skupiny, může tato skupina reagovat se skupinami obsahujícími vodík a vytvářet vodíkové vazby. Mohou to být hydroxylové skupiny nebo jiné aminy. Pokud tedy například smícháme aminosilan se silikagelem, dojde k rychlé adsorpci a vytvoří se vodíková vazba mezi aminem a povrchem obsahující hydroxylovou skupinu. [6]

Tabulka 3. Příklady aminofunkčních silanů [11]

Název silanu	Organická skupina	Alkoxy skupina	Strukturní vzorec
Aminopropyltriethoxysilan	Amino	Ethoxy	$ \begin{array}{c} \text{OCH}_2\text{CH}_3 \\ \\ \text{NH}_2 - \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2 - \text{Si} - \text{OCH}_2\text{CH}_3 \\ \\ \text{OCH}_2\text{CH}_3 \end{array} $
Aminoethylaminopropyltrimethoxysilan	Amino	Methoxy	$ \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{NH}_2 - (\text{CH}_2)_2 - \text{N} - (\text{CH}_2)_3 - \text{Si} - \text{OCH}_3 \\ \\ \text{OCH}_3 \end{array} $

4.2.1 Aminopropyltriethoxysilan

Tato látka je široce využívána jako spojovací činidlo při vzniku vazby mezi anorganickými substráty a organickými polymery. Křemík ve struktuře reaguje se substrátem, zatímco amino skupina vytváří vazby s daným polymerem. Díky velké rozpustnosti ve vodě okamžitě reaguje s alkoholy či alifatickými uhlovodíky.

Aminopropyltriethoxysilan je opravdu univerzálním spojovacím činidlem, který nachází uplatnění v mnoha oblastech. Hodně se vyskytuje jako součást různých plastů, jako jsou kabely či různé výztuže. Působí dobře také jako adhezní činidlo v lepidlech, inkoustech nebo pigmentech. Dokáže výrazně vylepšit fyzikální a elektrické vlastnosti, čímž zlepšuje například přilnavost mezi práškem a organickou pryskyřicí. [11]

4.2.2 Aminoethylaminopropyltriethoxysilan

Další látkou ze skupiny aminofunkčních silanů je aminoethylaminopropyltriethoxysilan. Vzhledově je to bezbarvá, čirá kapalina s velkou citlivostí na hydrolýzu a díky tomu je neomezeně mísitelná s vodou. Díky svým vlastnostem dokáže výrazně vylepšit odolnost proti korozi či vlhkosti daného materiálu.

Hlavní využití této látky je jako adhezivní činidlo mezi anorganickým a organickým rozhraním. Také se používá jako síťovadlo nebo kopulační činidlo pro zlepšení vlastností produktu. Důležitou roli hraje také při úpravě povrchu sklolaminátů či různých termosetů. [11]

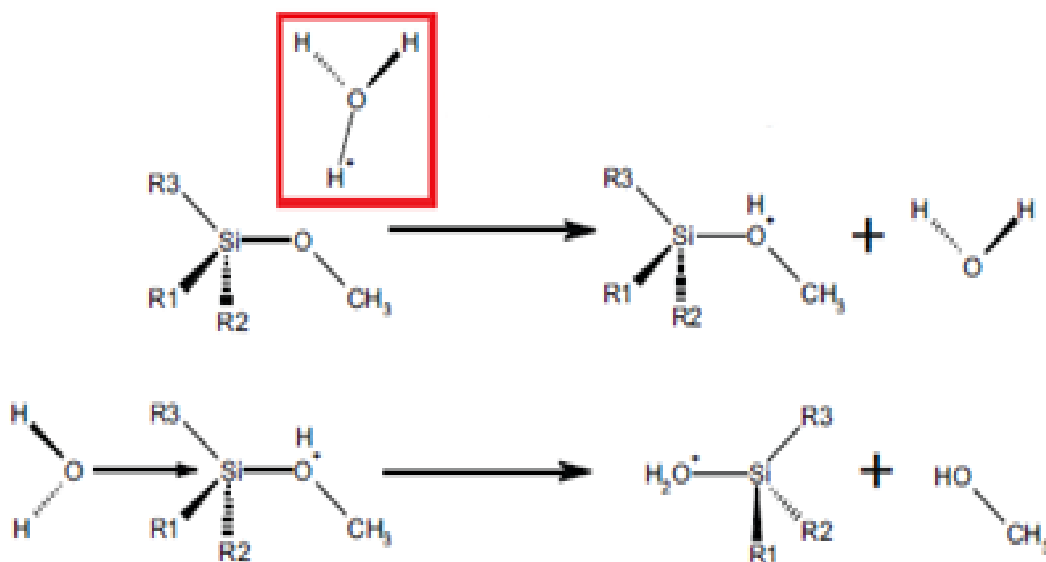
5 KLÍČOVÉ REAKCE PŘI POUŽITÍ ORGANOSILANŮ

Abychom mohli použít pro spojení organické a anorganické složky organosilan, musíme jej podrobit hydrolýze a kondenzační reakci. Díky tomu, že vazba Si-H je reaktivní, může tedy dojít k požadované reakci. Dalším důležitým faktorem je zvolení vhodného organosilanu, který má ve své struktuře reaktivní skupiny vhodné pro reakci jak s organickou tak anorganickou složkou. [9]

5.1 Hydrolýza organosilanu

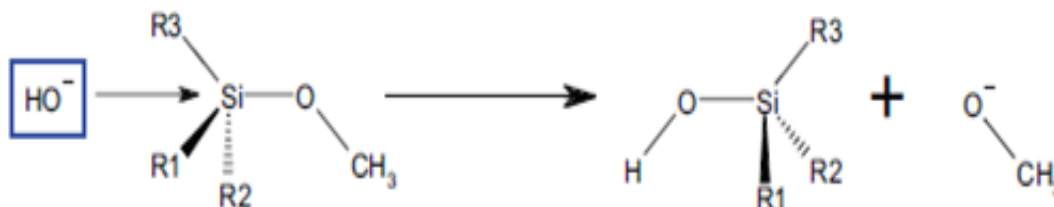
Při hydrolýze organosilanu používáme jako katalyzátor reakce buď kyseliny, nebo báze. Podle toho pak rozdělujeme hydrolýzu na katalyzovanou kyselé nebo bazické.

U kyseliny katalyzované reakce dochází na vazbě Si-O k protonaci organické vazby za přítomnosti methoxidu. Tato reakce probíhá ve vodném prostředí, kdy se voda zároveň účastní dané reakce. Vzniká sloučenina, na kterou se naváže voda a zároveň dochází k odštěpení alkoholové sloučeniny. [7,8]



Obrázek 6. Mechanismus kyseliny katalyzované hydrolýzy [7]

Při bazicky katalyzované reakci dochází k ataku hydroxylového iontu na vazbu Si-O, kdy dojde k navázání OH skupiny na křemík a zároveň k odštěpení CH_3O^- aniontu.



Obrázek 7. Mechanismus bazicky katalyzované hydrolyzy [7]

5.2 Reakce organosilanu s daným materiálem

Zvolené silanové činidlo pro spojení daných materiálů bude působit v takzvané mezifázové oblasti, což je oblast mezi anorganickou fází, kterou může být například sklo nebo kov, a mezi organickým substrátem, kterým může být organický polymer či nějaký povrch materiálu. Funkcí silanu je zde působit jako lepení, neboli vytvářet most pro zlepšení adheze mezi těmito materiály. [9]

5.2.1 Reakce organosilanu s anorganickou složkou

Díky tomu, že zvolený organosilan obsahuje anorganické reaktivní skupiny, bude docházet k reakci s anorganickou složkou. Pro co nejefektivnější reakci je dobré, aby tato složka obsahovala ve své struktuře křemík, hliník nebo jiné kovy. Obsah těchto látek pak má velký vliv na rychlost a dynamičnost reakce.

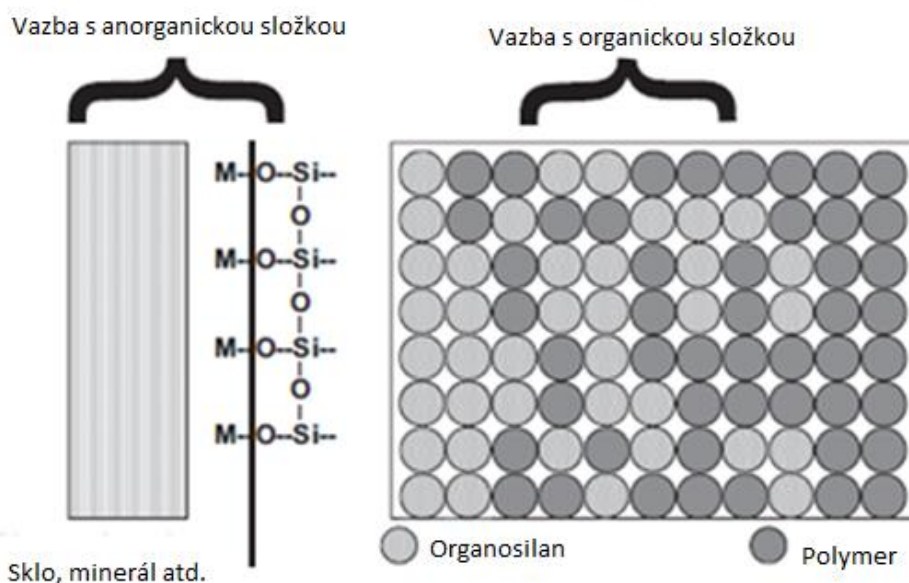
Alkoxy skupiny navázané na křemíku postupně hydrolyzují na anorganickém povrchu za vzniku silanolů. Vznik silanolů je podmíněn přítomností vody nebo vzdušné vlhkosti, kdy se voda může přidat na povrch, nebo se využívá obsahu vody v okolním prostředí. Při těchto reakcích může také vznikat vedlejší produkt jako HCl nebo NH_3 . Vzniklé silanoly následně reagují na povrchu s kovovými skupinami za vzniku kovalentních vazeb mezi silanem a anorganickou složkou. Následně dochází na rozhraní obou složek ke kondenzaci silanolů mezi sebou a vzniká takzvaná zesíťovaná siloxanová struktura.

Důležitým faktorem je, že povrch materiálu obsahuje hydroxylové skupiny, takže vzniklé silanoly budou ve stabilní formě. Stabilní forma má strukturu M-O-Si, kde prvkem M může být křemík, hliník nebo také železo. Tato struktura je klíčová pro použití organosilanů jako spojovacích látek. [9]

5.2.2 Reakce organosilanu s organickou složkou

Reakce organické skupiny organosilanu s organickou složkou například polymerů je složitá. Důležitým faktorem je zde to, aby reaktivita silanu odpovídala dané organické složce. Pokud se organická skupina na silanu podílí například na vytvrzování daného materiálu nebo na zpevnění struktury konečného výrobku, pak je funkce silanu optimální.

Jestliže organickou skupinou na silanu je epoxy či amino skupina, může se následně podílet na vytvrzovacím mechanismu epoxidové či jiné pryskyřice. Při interakci silanu a termoplastického polymeru dochází k vzájemné difuzi v polymeru a ke spojení se siloxanovou vazbou na anorganickém povrchu. Difuze je také důležitá pro termoplastické elastomery při výrobě nátěrů a lepidel. Vytvoření vazby mezi silanem a organickou složkou vylepšuje vlastnosti konečného výrobku, jako je tepelná odolnost či odolnost proti vodě. [9]



Obrázek 8. Mechanismus reakce organosilanu s anorganickou a organickou složkou [9]

6 APLIKAČNÍ MOŽNOSTI ORGANOSILANŮ

Organosilany mají široké spektrum využití. Důležitými faktory jsou vlastnosti daného organosilanu a materiálu se kterým má následně interagovat. Díky těmto interakcím dochází poté ke změně vlastností výsledného materiálu a tím i k rozšíření možnosti následného využití.

6.1 Organosilan jako spojovací činidlo

Při těchto aplikacích dochází k reakci polymeru s anorganickým materiálem. Hlavním faktorem při výběru organosilanu je charakter organické skupiny. Anorganickým materiálem může být například skelné vlákno. Typ silanu pro danou aplikaci se volí tak, aby reaktivní skupina na jeho konci odpovídala polymerní matici. Vazba mezi organosilanem a vláknem pak vzniká hydrolyzou a následnou kondenzační reakcí za vzniku polysiloxanů na povrchu vláken. [8,12]

Typickou aplikací jsou sklolaminátové materiály, kdy dochází ke spojování pryskyřice a skelných vláken. Hlavním úkolem organosilanu je zde zlepšit fyzickou pevnost daného materiálu při jeho postupném stárnutí. Díky tomu má tato aplikace široké spektrum využití jako prvky lodí, sprchové kouty, plastové trubky, nádoby nebo výrobky pro auta.

Dalším příkladem pro tento typ využití organosilanu jsou různé výztuhy do plastů. Plastem může být konkrétně termoset nebo termoplast. Mezi minerální plniva můžeme zařadit mastek, slídu, hlínu či oxid křemičitý, které se vzájemně mísí s organosilanem. Výsledné materiály se využívají jako příměsi pro výrobu pneumatik, izolací pro kabely a vodiče, podrážky a jiné mechanicky namáhané výrobky. [8,9,12]

6.1.1 Reakce s elastomerem

Elastomerní systémy jsou dnes široce využívány v mnoha specifických oblastech, a to díky plnivům, které se do těchto systémů přidávají, proto aby se docílilo zlepšení jejich vlastností.

Touto problematikou se zabývali vědci D. K. Swaber a F. Rodriguez, kteří použili takzvané dilatometrie, což je metoda, která měří objemovou roztažnost látek vlivem působení tepla. Díky tomu dokázali, že adheze plniva a elastomeru se po přidání organosilanu výrazně zlepšila. [12]

Nejčastěji používané organosilany jsou ty na bázi síry a také ty, které obsahují vinyl či amino funkční skupinou ve své struktuře. Ty se následně přidávají nejvíce k vysrážené silice nebo jílu.

Hlavní výhodou použití organosilanu je zlepšení vlastností žádaného materiálu. Těmi vlastnosti jsou nižší viskozita, vyšší pevnost, odolnost proti únavě či roztržení a také snížená absorpce vody. [12]

6.1.2 Reakce s reaktoplastem

Silan spojovací činidla jsou často používána také v systémech reaktoplastů pro zlepšení vlastností a rozšíření oblasti využití.

Mezi hlavní suroviny, které se do těchto systémů přidávají, můžeme zařadit polyestery, akryláty či epoxidy. Pro ušetření množství hlavní suroviny se k ní přidávají plniva pro zvětšení objemu systému a snížení jeho výrobní ceny. Nejčastěji používanými plnivy jsou oxid křemičitý, různé silikáty nebo také oxid hlinitý. Díky těmto plnivům získá systém určité vlastnosti a může být použit v mnoha různých aplikacích. [8,12]

Spektrum použití těchto výrobků se postupně zvětšuje, a proto požadavky na jejich vlastnosti jsou postupem času náročnější. Díky tomu se do těchto systémů přidávají ještě organosilany. Používají se ty, které obsahují vinyl, methakrylo, epoxy nebo amino reaktivní skupiny.

Po smíchání polymeru, plniva a organosilanu dochází k výrazné změně vlastností. Dochází k silnější adhezi plniva k matrici polymeru, také se zvětší odolnost pro vlhkosti či se zlepší celková disperze systému. Velmi často se do systému přidávají ještě speciální dispergátory pro zlepšení disperze, ale musejí být pečlivě vybrány, aby nedošlo k nechtěné reakci s přidaných organosilanem na povrchu plniva. [8,12]

6.1.3 Reakce s termoplastem

U těchto systémů, ve kterých se také používají organosilany musíme rozlišovat mezi dvěma skupinami termoplastických polymerů, protože reakce s organosilanem se zde liší díky rozdílným vlastnostem obou skupin plastů.

První skupinou jsou kondenzační polymery, mezi které řadíme polyamidy či polyestery. Tyto polymery jsou poměrně reaktivní a za určitých podmínek zpracování taveniny mohou reagovat se silanem. Nejvíce se používají silany s amino reaktivní skupinou. [12]

Druhou skupinu tvoří polyolefiny, mezi které patří například polyetylen a polypropylen. V těchto polymerech jsou silan spojovací činidla méně účinná, protože polyolefiny jsou inertní. Kvůli této vlastnosti se v těchto systémech používal velmi reaktivní azido-silan, který byl ale postupem času nahrazen novějšími typy silanů.

V poslední době se začaly používat kyselé funkční polyolefiny a postupně se staly často využívanou technologií pro výrobu termoplastických systémů. Tyto látky obsahují kyselé funkční skupiny, které mohou reagovat s některými plnivými podobného charakteru. Mezi takové plniva můžeme zařadit uhličitan vápenatý nebo hydroxid hlinitý. [9,12]

6.2 Organosilan jako adhezni činidlo

Při těchto aplikacích slouží jako aditivum nebo primer pro barvy, inkousty, nátěry, lepidla nebo tmely. Primerem rozumíme základní složku při nanášení například barvy na povrch materiálu. Díky této přísadě dochází ke zlepšení adheze mezi upravovaným povrchem a látkou, která se na tento povrch nanáší.

Organosilan se zde používá jako integrální přísada, která musí migrovat v mezifázové oblasti mezi upraveným povrchem a naneseným substrátem. Díky této vlastnosti silanu dochází k lepší přilnavosti nánosu na povrch materiálu, zvětšuje se odolnost vůči vlivům prostředí a pevnost upraveného materiálu. [13]

Adhezi můžeme také zlepšit, pokud použijeme směs silanů. Kombinací hydrofobního a hydrofilního silanu dokážeme výrazně zvýšit lepení či pevnost za mokra. Fenyltrimethoxysilan jakožto hydrofobní silan dokáže výrazně zlepšit přilnavost například uretanového polymeru na sklo, pokud je smíchán s hydrofilním diaminosilanem. [8,13]

6.3 Organosilan jako náhrada chromu

Průmyslový vývoj jde stále dopředu a díky tomu dokázali vědci objevit další odvětví, ve kterém můžeme využít organosilany. Tímto odvětvím je povrchová úprava kovových materiálů, kdy se tyto povrchy upravovali pomocí přípravků obsahujících nebezpečné těkavé organické látky a soli chromu, které měly velký dopad na okolní prostředí. Proto z důvodu stále přísnějších zákonů o ochraně životního prostředí, nakládání s nebezpečným odpadem a ochraně zaměstnanců se vědci snažili tento problém co nejvíce minimalizovat.

Pokrok výzkumu v této oblasti začal kolem roku 1980, kdy výzkumní pracovníci vytvořili nátěrový přípravek, který obsahoval akrylový kopolymer, epoxidovou pryskyřici, sůl siliky a také trialkoxysilan. Po sérii testů zjistili, že tento nátěr poskytuje upravenému povrchu vynikající odolnost proti korozi a nemá tak velký dopad na životní prostředí jako látky používané dříve. [8]

Výzkum pokračoval stále dopředu a o pár let později bylo zjištěno, že přípravek bez obsahu akrylového kopolymeru nebo epoxidové pryskyřice může poskytnout podobné výsledné vlastnosti. Těchto výsledků se docílilo tak, že kov byl nejdříve ponořen do alkalického roztoku, který obsahoval rozpuštěný anorganický křemičitan a hlinitan, organofunkční silan a síťovací činidlo s obsahem trialkoxysilylové skupiny. Po následném vysušení kovů se na povrchu vytvořila nerozpustná silanová vrstva s pevnou vazbou na kovový substrát. Díky této metodě byly kombinací upravených kovů, organických pryskyřic a silanů vytvořeny vysoce odolné povlaky proti korozi, chemickým vlivům, tepelné a UV degradaci. [8]

Neustálé bádání pro vylepšení této metody přineslo ještě další zajímavý objev. Byla vytvořena směs epoxidové pryskyřice, tvrdidla pro epoxidové pryskyřice, organofunkčního alkoxyasilanu a katalyzátoru. Následnou kondenzační polymerací byl vytvořen materiál s vysokou tepelnou odolností a vynikající mechanickou pevností. Podobnou metodou byla částečná či úplná hydrolyza alkylalkoxyasilanu za vzniku silanolu nebo alkoxyfunkční siloxanové pryskyřice a následná reakce s epoxidovou pryskyřicí, kdy byl vytvořen kopolymer s vynikající odolností proti vodě a vlhkosti. Díky tomuto postupu byly vytvořeny organofunkční silikonové pryskyřice.

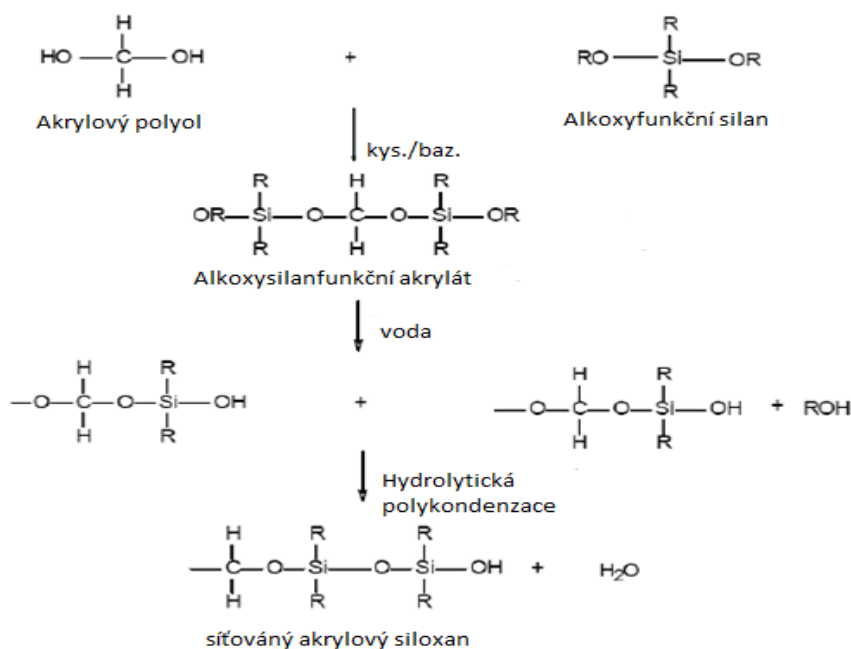
6.4 Systémy na bázi vody

V poslední době dochází k pokroku v nátěrových přípravcích pro úpravu povrchu různých materiálů a tím zlepšení vlastností a ochrany těchto povrchů. Stále přísnější předpisy pro ochranu životního prostředí donutily výzkumníky vylepšit nátěrové přípravky tak, aby se zabránilo použití nebezpečných látek. Jedním z nátěrových systémů, které mají vzestupnou tendenci, jsou systémy na bázi vody.

Tyto systémy se připravují tak, že na začátku máme akrylový polyol a alkoxyfunkční silan, které podrobíme vzájemné reakci za vzniku meziprojektu, kterým je alkoxyasilanfunkční akrylát. Pak následuje hydrolyza, která je katalyzována za alkalických podmínek a vzniká nám silanol. Nakonec tento meziprojekt podrobíme polykondenzaci akrylovým polyolem za vzniku akrylového siloxanu.

Při této reakci dochází k výměně methoxy či ethoxy skupiny netoxickými skupinami, jako jsou OH, glykol nebo těžké alkoholy. Tyto roztoky s obsahem silanu 10 % při testování vykazují lepší lesk a snížené křídování. Pod pojmem křídování rozumíme uvolňování částic a rozpad vrstvy nátěru. [8]

Jako všude každý nový objev má své problémy a je tomu tak i v tomto případě. Prvním problémem je zde to, že dochází ke smáčení substrátů s malou povrchovou energií a to má za následek menší přilnavost a pevnost povlaku. Druhým problémem je udržení rovnováhy mezi reaktivitou a trvanlivost nátěru na povrchu materiálu, kdy může časem dojít k porušení pevnosti vazby a tím k následné degradaci povlaku.



Obrázek 9. Postup přípravy síťovaného akrylového siloxanu [8]

Tyto roztoky se pak používají jako nátěrové povlaky pro úpravu stavebních materiálů nebo také jako vodou ředitelné barvy. [8]

6.5 Interakce silanu s křemičitým plnivem

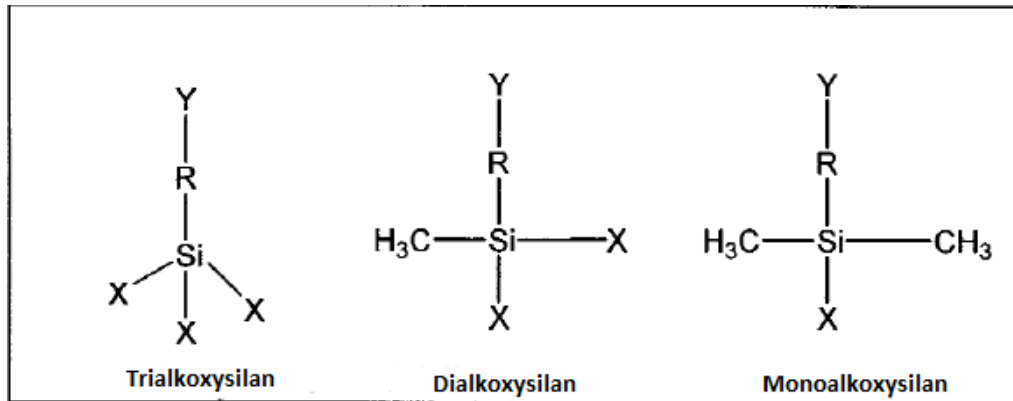
V mnoha materiálech se používají jako plniva látky, které obsahují ve své struktuře křemík. Tyto plniva se používají proto, že mohou reagovat s dalším nanoplínivem a zlepšit tak interakce v daném materiálu. Výsledný produkt poté získá lepší vlastnosti a jeho oblast využití se rozšíří.

Typickým příkladem látky, který má ve své struktuře křemík je silika. Patří často mezi nejpoužívanější plniva do různých polymerů nebo jejich kompozitů. Hlavním důvodem jejího použití je levná příprava, díky níž pak můžeme použít toto plnivo a ušetřit tak polymerní materiál a tím snížit i cenu výsledného výrobku. Jak vypadá struktura siliky, můžeme vidět na následujícím obrázku.



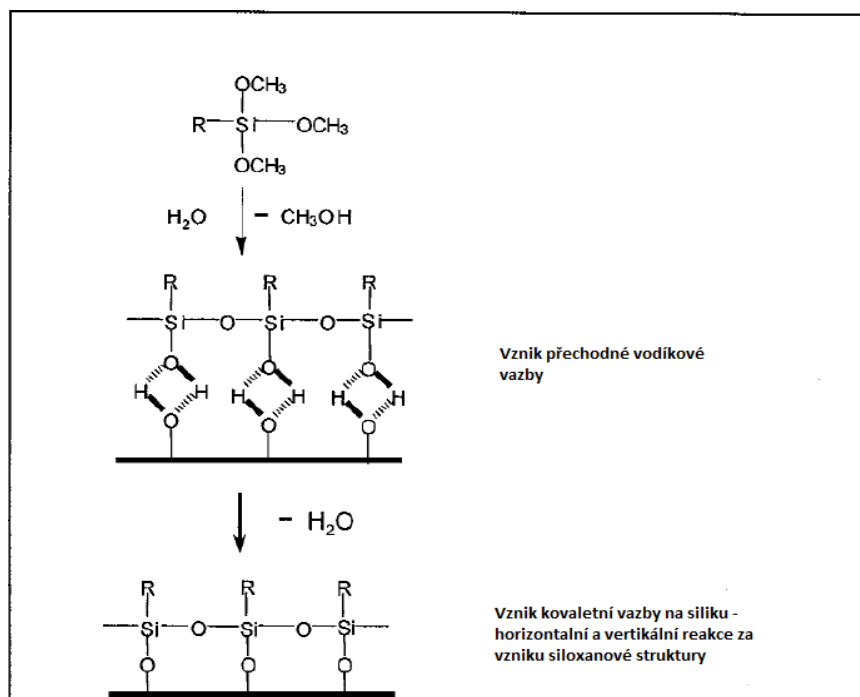
Obrázek 10. Snímek vnitřní struktury siliky [14]

Díky tomu, že silika obsahuje křemík ve své struktuře, může jednoduše reagovat se silanem. Nejčastěji se používají organofunkční alkokoxysilany s obsahem hydrolyzovatelných substituentů na křemíku. Na následujícím obrázku můžeme vidět různé typy silanů, podle toho zda obsahují jeden, dva či více funkčních substituentů. [14]



Obrázek 11. Typy funkčních alkoxy silanů [14]

Při interakci trialkoxysilanu se substrátem, v našem případě silikou, která obsahuje silanolové skupiny, dochází ke dvěma typům kondenzace. Nejprve je to kondenzace vertikální, kdy vznikají kovalentní vazby k povrchu substrátu a pak následuje horizontální kondenzace za vzniku polymerní siloxanové struktury. Výsledná mezifázová vrstva na silanizovaných plnivech je pak obvykle vícevrstvá a zahrnuje jak chemicky tak fyzikálně absorbované druhy látek. Tato reakce je znázorněna na následujícím obrázku. [14]



Obrázek 12. Zjednodušená reakce alkoxy silanu na povrch křemičitého plniva [14]

7 AKTUÁLNÍ VÝZKUM A VÝVOJ MOŽNÝCH APLIKACÍ

7.1 Zpomalení hoření kompozitu obsahujícího polyhedrální oligomerní siloxan

Autoři tohoto článku v čele se Ziqianem Li zkoumaly vliv sulfonátu obsahujícího S - POSS na hořlavost a to u kompozitu složeného z PTFE a PC. Množství S - POSS bylo menší než 1 hm. %. V malém množství byly dále použity antioxidanty pro snížení aktivity kyslíku. Složení výsledných materiálů pro výzkum je v následující tabulce.

Tabulka 4. Složení PC/S – POSS kompozitů [16]

Samples	PC resin (wt.%)	S-POSS (wt.%)	PTFE (wt.%)	Additives (wt.%)
PC-Control	99.10	0.00	0.30	0.60
PC-S1	98.85	0.25	0.30	0.60
PC-S2	98.60	0.50	0.30	0.60
PC-S3	98.10	1.00	0.30	0.60

Měření hořlavosti bylo prováděno pomocí testu LOI, kdy získáme hodnotu, která nám udává minimální objemové množství kyslíku ve směsi s dusíkem, kdy daný materiál ještě hoří. Další data byla získána pomocí testu UL – 94, při kterém byly pozorovány změny materiálu, a podle toho byl pak materiál zařazen do příslušné třídy. Výsledky měření můžeme vidět v následující tabulce. [16]

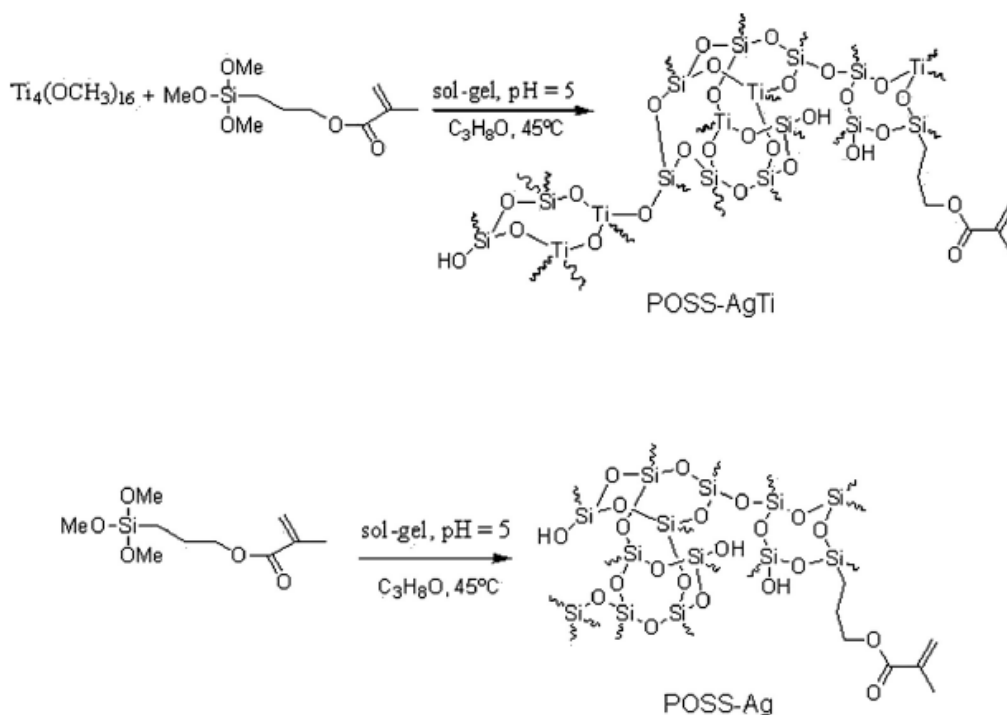
Tabulka 5. Data hořlavosti pro jednotlivé kompozity [16]

Samples	LOI (%)	UL-94 (3.2 mm)			UL-94 (1.6 mm)		
		Rating	t ₁	t ₂	Rating	t ₁	t ₂
PC-Control	25.9	V-2	26	4	V-2	13	3
PC-S1	33.3	V-0	2	1	V-0	2	3
PC-S2	33.4	V-0	3	2	V-0	3	2
PC-S3	29.5	V-2	3	5	V-2	3	3

Z měření vyplynulo, že největší hodnotu LOI má kompozit s přidavkem 0,5 hm. % S – POSS s kyslíkovým číslem 33,4 % a byl zařazen do třídy V-0. To znamená, že odolnost proti hoření bude největší právě u tohoto kompozitu. Dále z výsledků vyplývá, že větší přidavek S – POSS neznámá snížení hořlavosti kompozitu. [16]

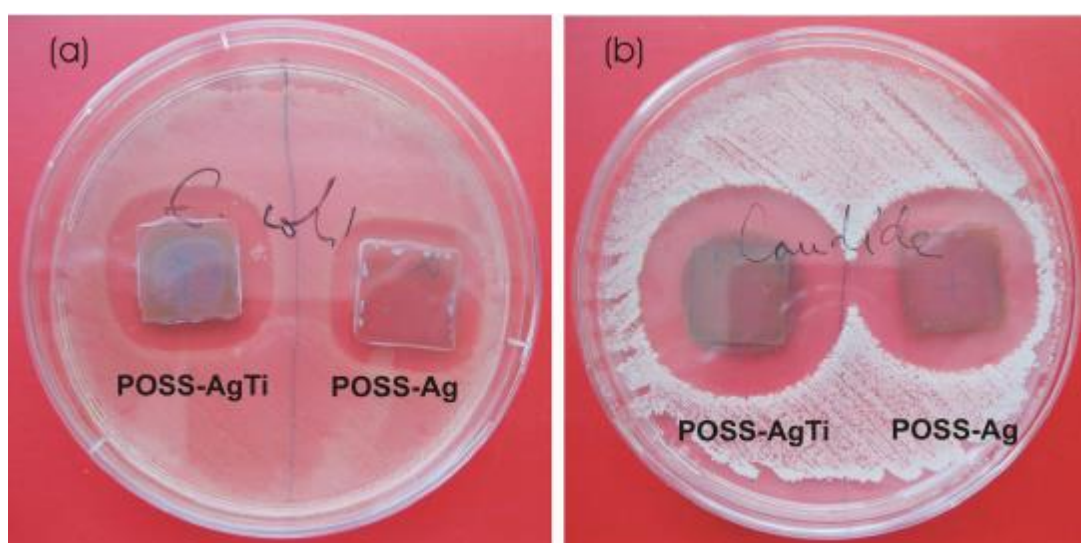
7.2 Hybridní nanokompozity na bázi POSS s obsahem metakrylátu jako ochranné povlaky pro kamenné památky

V této práci výzkumníci sledovali efektivitu nanokompozitů na bázi siloxanů, které měli sloužit jako antibakteriální povlak pro monumentální kameny. Daný nanokompozit obsahoval metakrylátové jednotky s obsahem oxidu titaničitého nebo částic stříbra. V malém množství byl použit také dusičnan stříbrný, jakožto představitel vysoké odolnosti proti bakteriím. Jako škodlivé bakterie zde byly použity Escherichia Coli a Candida Albicans. Vybraným kamenem pro tyto studie byl Repedea, který pochází z Rumunska a používal se jako stavební materiál pro mnoho historickým památek. Vznik a strukturu daným nanokompozitů můžeme vidět na následujícím obrázku. [17]



Obrázek 13. Vznik a struktura POSS-AgTi a POSS-Ag [17]

Z měření bylo zjištěno, že obě látky vykazují vysokou antibakteriální aktivitu proti použitým činitelům, kdy inhibiční zóna POSS-Ag byla 12 mm u E. Coli a 12,5 mm u C. Albicans. Pro POSS-AgTi 13 mm u E. Coli a 15 mm u C. Albicans. Z těchto údajů vyplývá, že POSS-AgTi vykazuje lepší aktivitu proti bakteriím. Dále bylo zjištěno, že nanočástice stříbra mají vliv na bakteriální buněčné membrány a mohou tedy tuto buňku zničit. Kromě toho mohou také uvolňovat ionty stříbra a tím zvyšovat odolnost vůči bakteriím. Výsledky měření reakce nanočástic proti bakteriím můžeme vidět na následujícím obrázku.



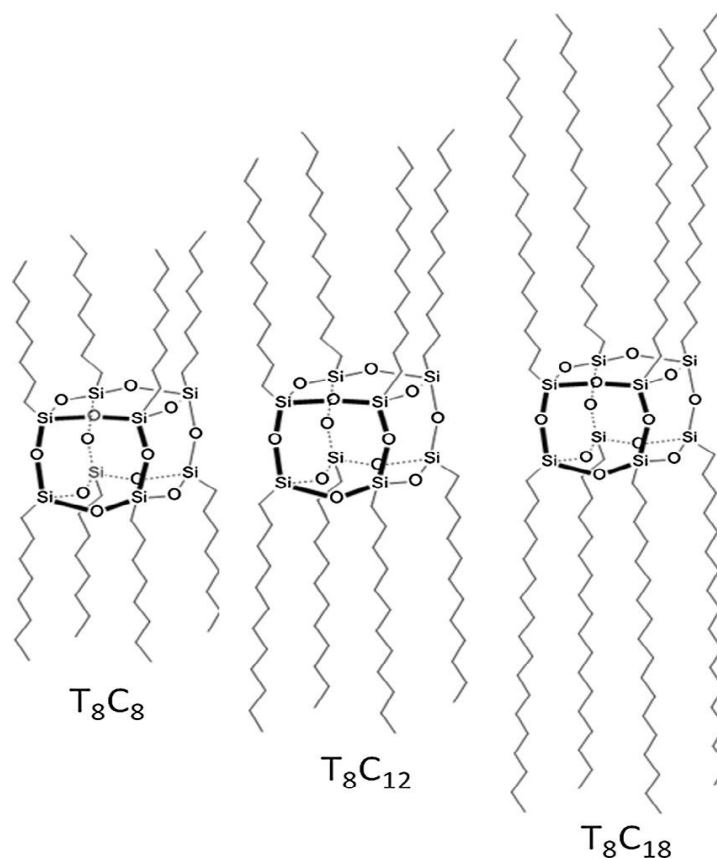
Obrázek 14. Reakce nanočástic na dané bakterie [17]

Posouzením vlivu a efektivnosti těchto látek pro použití jako ochranné nátěry bylo zjištěno, že nanokompozit s obsahem POSS-AgTi nebude nijak ovlivňovat strukturu kamene a zajistí tak skvělý ochranný povlak proti kyselým roztokům a dalším vnějším vlivům. [17]

7.3 Morfologie a krystalizace LDPE s přídavkem POSS nanokompozitu

Velmi rozšířenou oblastí současného výzkumu jsou plniva do komerčních plastů v našem případě polyolefinů, mezi které patří například polyetylen či polypropylen.

Této oblasti výzkumu se také věnoval Ellen. L. Halley s kolegy, kteří zkoumali vliv nanokompozitu na bázi POSS přidaného do LDPE v hmotnostním poměru asi 10 %. Hlavním důvodem použití tohoto plniva byl obsah dlouhých lineárních alkylových substituentů v jeho struktuře. Po přípravě vzorku zkoumali vliv na disperzi a krystalinitu v polymeru. Strukturu nanokompozitů na bázi POSS možných pro použití jako plniva můžeme vidět na následujícím obrázku. [18]



Obrázek 15. Struktura nanokompozitů na bázi POSS [18]

Z naměřených dat bylo zjištěno, že teplota tání LDPE po přidání POSS se jen velmi mírně sníží, stejně jako teplota krystalizace. Nicméně je důležité zmínit menší nárůst krystalinity po přidání plniva, které působí jako nukleační činidlo. Samotný LDPE je málo krystalický v důsledku větvení řetězce na rozdíl od POSS, které byly kvalifikovány jako vysoce krystalické a schopné vytvářet lamelární struktury. Pomocí techniky X-ray bylo také zjištěno, že s rostoucím alkylovým řetězcem se také zvyšuje disperze POSS krystalů v PE matici. Díky tomu se s rostoucí disperzí zvětšuje kompatibilizace a interakce substitučních skupin s LDPE řetězcem. [18]

ZÁVĚR

V této práci jsem se zabýval organosilany, které se využívají v mnoha oblastech zejména jako přísady pro zlepšení adheze mezi materiály.

Díky velkému množství těchto látek, které mají různé vlastnosti, je můžeme rozdělit do několika specifických skupin. Obecně je dělíme na reaktivní a nereaktivní organosilany. Podle obsahu a složení skupin v jejich struktuře, pak můžeme organosilany použít v aplikacích, které mají podobný, ne-li stejný, charakter.

Mezi nejpoužívanější materiály, do kterých se organosilany přidávají, jsou plasty a jejich kompozity. Hlavním důvodem je zlepšení vlastností výsledného materiálu, jako je adheze mezi použitými látkami a jejich dispergace.

Dalších využitím jsou různé barvy, inkousty či nátěry, u kterých organosilany zlepšují adhezi k upravovanému povrchu a vytváří na něm ochrannou vrstvu. V posledních letech se organosilan stále častěji používá jako náhrada chromu pro úpravu povrchu kovových materiálů, čímž zabraňuje použití nebezpečných látek pro tyto aplikace.

V současnosti se výzkumy zaměřují na použití organosilanu ve směsích, které zpomalují hoření materiálu a výsledky jsou zatím velmi pozitivní. V mém případě mě zaujal článek o výzkumu ochranných povlaků s obsahem organosilanů pro kamenné památky a myslím, že v tomto směru může být velký potenciál.

V budoucnosti můžeme určitě očekávat další zajímavý vývoj v použití organosilanů, kdy z mého pohledu je nejvýznamnější snaha o snižování hořlavosti.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] Maláč J., *Gumárenská technologie I.*, Zlín: UTB Zlín, 2005. [cit. 2014-11-15]
- [2] Plueddmann E. P., *Silane Couplings Agents*, 2nd edition. Plenum Press, NY 1991.
[cit. 2014-11-15]
- [3] Fink J. K., *Reactive Polymers Fundamentals and Applications (Second Edition): Silicones*. s. 217. [cit. 2015-2-1]
- [4] Rochow E. G., *Methyl Silicones and related products*, US Patent 2 258 218, 1941.
[cit. 2015-2-1]
- [5] Silan [online]. Dostupný z WWW: <http://cs.wikipedia.org/wiki/Silan>. [cit. 2014-12-15]
- [6] Morrall S. W., Leyden D. E., *Silanes, Surfaces and Interfaces*. Gordon&Breach Science Publ., New York, 1985, s. 501. [cit. 2015-2-2]
- [7] *Organosilane Technology in Coating Applications: Review and Perspectives* [Online]. Dostupné z WWW: <http://www.dowcorning.com/content/publishedlit/26-1402-01.pdf> [cit. 2015-2-3]
- [8] Materne T., Buyl D. F., Witucki L. D., *Organosilane Technology in Coating Applications: Review and Perspectives*. Dow Corning Com., Midland USA.
[cit. 2015-2-3]
- [9] Sina E., *Handbook of Adhesives and Surface Preparation: Technology, Applications and Manufacturing*, kapitola 15, Adhesives Promoters [Online]. Dostupné z WWW: <https://app.knovel.com/> [cit. 2015-2-3]
- [10] Colvin E. W., *Silicon reagents in organic synthesis*. San Diego: Academic Press, 1988, s. 1-3. [cit. 2015-2-3]
- [11] Silany [Online]. Dostupné z WWW: <http://www.powerchemical.net/silanes/5131.html>.
[cit. 2014-12-15]
- [12] Rothon R. E., *Particulate – Filled Polymer Composites – 4. Surface Modification and Surface Modifiers*. Smithers Rapra Technology, 2003, s. 153 – 191.
[cit. 2015-3-27]
- [13] Dow Corning Comporation, *The Basic of Silan Chemistry*. USA, 2009. [cit. 2015-3-27]

- [14] Antonucci J. M., Dickens S. H., Fowler B. O. a kol., *Chemistry of Silanes: Interfaces in Dental Polymers and Composites*. Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology, 2005, str. 541-556. [cit. 2015-4-28]
- [15] Fotografie z článku na Wikipedii. Dostupné z WWW:
http://cs.wikipedia.org/wiki/Victor_Grignard#/media/File:Viktor-grignard.jpg
[cit. 2015-5-3]
- [16] Li Z., Yang R., *Flame retardancy, thermal and mechanical properties of polyhedral oligomeric silsesquioxane (S-POSS)/ polycarbonate composites*. National Engineering Research Center of Flame Retardant Materials, School of Materials, Institute of Technology in Bejínj, 2015, str. 81-87. Dostupné z WWW:
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391015001135>
[cit. 2015-5-9]
- [17] Aflori M., Simionescu B., Bordianu I. E., a kol. *Silsesquioxane-based hybrid nanocomposite with methacrylate units containing titania and/or silver nanoparticles as antibacterial/antifungal coatings for monumental stones*. Institute of Macromolecular Chemistry and Centre of Organic Chemistry in Romania, 2013, str. 1339-1346. Dostupné z WWW:
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921510713001372>
[cit. 2015-5-9]
- [18] Heeley E. L., Hughes D. J., Aziz Y. E., a kol. *Morphology and crystallization of polyethylene/long alkyl-chain substituted Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes (POSS) nanocompozite blends: A SAXS/WAXS study*. Department of Physical Sciences and University of Warwick in United Kingdom, 2013, str. 45-56. Dostupné z WWW:
<http://www.sciencedirect.com.proxy.k.utb.cz/science/article/pii/S0014305713005594#> [cit. 2015-5-10]
- [19] Škeřík J., *Plasty v elektrotechnice a elektronice*. 1. vydání Praha: SNTL, 1991.
[cit. 2015-5-10]

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

LDPE	Polyethylen s nízkou hustotou
LOI	Kyslíkové číslo
OH	Hydroxid
PC	Polykarbonát
PE	Polyethylen
POSS	Polyhedral oligomeric silsesquioxane (mnohostěnný oligomerní silsesquioxan)
PTFE	Polytetrafluorethylen
S-POSS	Sulfonate-containing polyhedral oligomeric silsesquioxane (sulfonát obsahující mnohostěnný oligomerní silsesquioxan)
UL-94	Metoda stanovení požárně technických charakteristik
UV	Ultrafialové záření
V-0	Třída testu UL-94
X-ray	Rentgenové záření

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1. Victor Grignard, který se zasloužil o objev grignardových činidel [17].....	11
Obrázek 2. Přímá syntéza [19].....	13
Obrázek 3. Grignardova syntéza [19]	14
Obrázek 4. Hydrosilylace 4 – vinyl – 1 – cyklohexanu [3]	15
Obrázek 5. Obecný vzorec molekuly organosilanu [7,8].....	16
Obrázek 6. Mechanismus kyselí katalyzované hydrolyzy [7].....	21
Obrázek 7. Mechanismus bazický katalyzované hydrolyzy [7]	22
Obrázek 8. Mechanismus reakce organosilanu s anorganickou a organickou složkou [9].....	23
Obrázek 9. Postup přípravy síťovaného akrylového siloxanu [8].....	29
Obrázek 10. Snímek vnitřní struktury siliky [14]	30
Obrázek 11. Typy funkčních alkoxyilanů [14].....	31
Obrázek 12. Zjednodušená reakce alkoxyilanu na povrch křemičitého plniva [14]	31
Obrázek 13. Vznik a struktura POSS-AgTi a POSS-Ag [17].....	33
Obrázek 14. Reakce nanočástic na dané bakterie [17].....	34
Obrázek 15. Struktura nanokompozitů na bázi POSS [18].....	35

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1. Produkty získané pomocí přímé syntézy [3].....	14
Tabulka 2. Příklady nereaktivních organosilanů [11].....	17
Tabulka 3. Příklady aminofunkčních silanů [11].....	19
Tabulka 4. Složení PC/S – POSS kompozitů [16].....	32
Tabulka 5. Data hořlavosti pro jednotlivé kompozity [16].....	32